

## POLYAMIDE FIBROUS PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

**Publication number:** JP2002226598

**Publication date:** 2002-08-14

**Inventor:** NAKAYAMA KIMIO; ASANO YUKIHIKO; YAO SHIGERU

**Applicant:** UBE INDUSTRIES

**Classification:**

- **International:** C08J3/14; D01F6/60; C08J3/14; C08J3/12; D01F6/60;  
C08J3/12; (IPC1-7): C08J3/14; D01F6/60; C08L77/00

- **European:**

**Application number:** JP20010028092 20010205

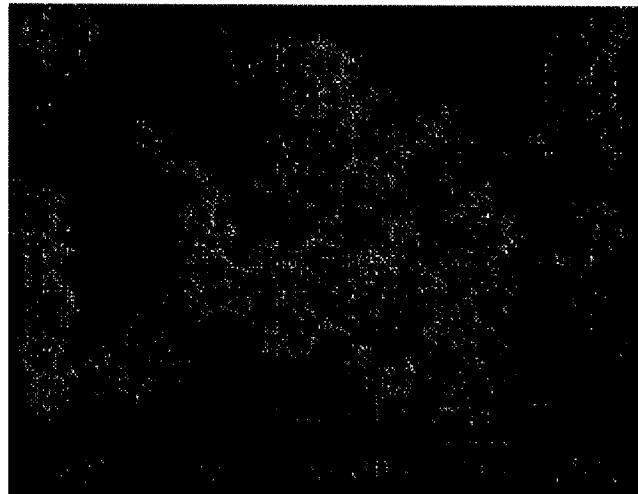
**Priority number(s):** JP20010028092 20010205

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002226598

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain polyamide fibrous particles having a narrow fiber diameter distribution, specific particle diameter and high degree of crystallization and to provide a method for producing the same.

**SOLUTION:** The polyamide fibrous particles comprise fibrous particles having 0.01-17  $\mu$ m average particle diameter. This method for producing the polyamide fibrous particles is characterized in that a solution (A) composed of a polyamide and an aromatic alcohol is mixed with a nonsolvent (B) for the polyamide and water (C) while applying an ultrasonic vibration to form an temporarily uniform solution and the polymer is precipitated to give the fibrous particles.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226598

(P2002-226598A)

(43)公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 J 3/14

D 0 1 F 6/60

// C 0 8 L 77:00

識別記号

CFG

3 1 1

F I

C 0 8 J 3/14

D 0 1 F 6/60

C 0 8 L 77:00

デマコド<sup>®</sup>(参考)

CFG 4 F 0 7 0

3 1 1 B 4 L 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願2001-28092(P2001-28092)

(22)出願日

平成13年2月5日 (2001.2.5)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 中山 喜美男

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 浅野 之彦

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 八尾 澄

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

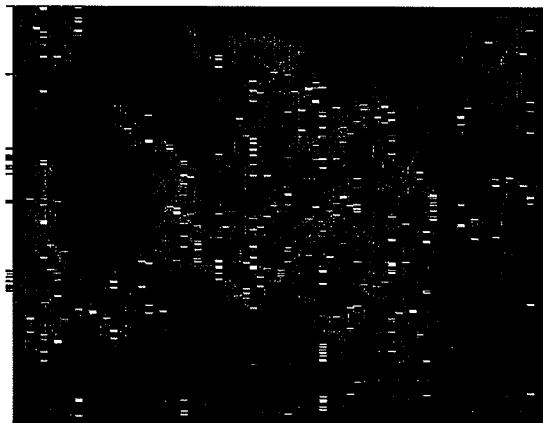
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド繊維状粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 繊維径分布の狭い、特定の纖維径を有し、結晶化度の高いポリアミド繊維状粒子とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 平均纖維径0.01~1μmの繊維状粒子からなるポリアミド繊維状粒子を、ポリアミドと芳香族アルコールからなる溶液(A)と、ポリアミドの非溶媒(B)および水(C)を超音波振動を加えながら混合することにより、一時的に均一な溶液を形成した後、ポリマーを析出して、繊維状粒子を得ることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】平均纖維径0.01～1μmの纖維状粒子からなるポリアミド纖維状粒子。

【請求項2】DSC(示差走査熱量計)で測定された結晶化度が40%以上である請求項1記載のポリアミド纖維状粒子。

【請求項3】ポリアミドと芳香族アルコールとからなる溶液(A)と、ポリアミドの非溶媒(B)および水(C)を超音波振動を加えながら混合することにより、一時的に均一な溶液を形成した後、ポリマーを析出して、纖維状粒子を得ることを特徴とするポリアミド纖維状粒子の製造方法。

【請求項4】ポリアミドと芳香族アルコールとからなる溶液(A)が、ポリアミド0.1～30重量%と芳香族アルコール99.9～70重量%からなる請求項3記載のポリアミド纖維状粒子の製造方法。

【請求項5】水(C)の割合が、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計に対して、2～90重量%であることを特徴とする請求項3～4記載のポリアミド纖維状粒子の製造方法。

【請求項6】ポリアミドの溶液(A)と非溶媒(B)と水(C)の混合割合が、(A)と(B)の合計に対する(C)の割合が少ないと特徴とする請求項3～5記載のポリアミド纖維状粒子の製造方法。

【請求項7】ポリアミドの非溶媒(B)が沸点100℃以下の脂肪族アルコールである請求項3～6記載のポリアミド纖維状粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、纖維径分布の狭い、特定の纖維径を有し、結晶化度の高いポリアミド纖維状粒子とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリアミド纖維は、短纖維または不連続纖維から不織布やマットにして、空気浄化用あるいは食品工業、医療関係、日用品および電子材料関係の液体用フィルターとして用いられていることが多い。

【0003】たとえば、特開平11-81123号公報には、ポリアミドとポリプロピレンとオレフィン系相容化剤を含有するポリアミド樹脂組成物からなるメルトブロウ不織布で、液体汎用フィルターやアルカリ電池セパレータに用いることができると開示されている。しかし、この不織布は、纖維径が1～10μmと大きすぎることより、精密汎過、触媒担持体などには適さない欠点がある。触媒担持体として用いる場合、なお纖維径が大きすぎて触媒担持能力に不十分である。また、メルトブロー法は纖維径の分布が広いことが欠点となっていた。

【0004】そこで、良質で、均一な纖維径の、微細な纖維状粒子(ウェブ)を供給が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微細な纖維状粒子に関するもので、特定の範囲の纖維径を持ち、該粒子は高結晶性である纖維状粒子とその製造方法である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均纖維径が0.01～1μmの纖維状粒子である。

【0007】本発明は、DSC(示差走査熱量計)で測定された結晶化度が40%以上であるポリアミド纖維状粒子である。

【0008】本発明は、ポリアミドと芳香族アルコールとからなる溶液(A)と、ポリアミドの非溶媒(B)および水(C)を超音波振動を加えながら混合することにより、一時的に均一な溶液を形成した後、ポリマーを析出して、纖維状粒子を得ることを特徴とするポリアミド纖維状粒子の製造方法に関する。

【0009】本発明は、ポリアミドと芳香族アルコールとからなる溶液(A)が、ポリアミド0.1～30重量%と芳香族アルコール99.9～70重量%であるポリアミド纖維状粒子の製造方法に関する。

【0010】本発明は、水(C)の割合が、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計に対して、2～90重量%であるポリアミド纖維状粒子の製造方法に関する。

【0011】本発明は、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計重量割合が、ポリアミド溶液(A)の重量割合より大きいことを特徴とするポリアミド纖維状粒子の製造方法に関する。

【0012】本発明は、ポリアミドの溶液(A)と非溶媒(B)と水の混合割合が、(A)と(B)の合計に対する(C)の割合が少ないと特徴とするポリアミド纖維状粒子の製造方法に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、特定の平均纖維径と狭い纖維径分布を有し、結晶化度の高いポリアミド纖維状粒子とその製造方法に関するものである。ここで言う纖維状粒子というのは、電子顕微鏡オーダーで、不連続纖維であり、肉眼では粒子として振る舞う短纖維、あるいはその集合体である。

【0014】本発明に用いるポリアミドとしては、公知の種々のものを挙げることができる。例えば、環状アミドの開環重合、あるいはジカルボン酸とジアミンの重縮合で得られる。モノマーとしては、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム等の環状アミドを開環重合して得られる結晶性ポリアミド、ε-アミノカプロン酸、ω-アミノドデカン酸、ω-アミノウンデカン酸などのアミノ酸の重縮合、または蔥酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸などのジカルボン酸および誘導体とエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ベン

タメチレンジアミン、デカメチレンジアミンなどのジアミンを重総合して得られるものなどである。

【0015】本発明の結晶性ポリアミドは、単独重合体及びこれらの共重合体からなる結晶性ポリアミドまたはその誘導体である。具体的には、ポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6.10、ポリアミド6.6/6T(Tはテレフタル酸成分を表す)などである。また上記ポリアミドの混合物であってもよい。特に好ましくは、ポリアミド6、ポリアミド6.6が好ましい。

【0016】本発明のポリアミドの分子量は、2,000~100,000である。好ましくは5,000~40,000である。

【0017】本発明のポリアミド繊維状粒子の平均纖維径は、0.01~1μm、好ましくは0.1~0.5μmである。平均纖維径が0.01μmより小さければ、触媒担持体として用いる場合、触媒を担持しにくくなる。平均纖維径が1μmより大きければ、触媒の担持量が低くなるから触媒の担持体としては上記範囲の平均纖維径が好ましい。

【0018】また、繊維状粒子の平均纖維長は0.5~20μm、好ましくは1~10μmである。纖維長が0.5μmより小さければ、ウェブに重ねられて不織布状にされる際、繊維状粒子の絡み合いが少なくて不十分である。また平均纖維長が20μmより大きいとかさ高くなつてハンドリングが困難である。

【0019】さらに、本発明は、DSCで測定された結晶化度が40%以上あるポリアミド繊維状粒子が好ましい。ポリアミドの結晶化度は、X線解析により求める方法、DSC測定法により求める方法、密度から求める方法があるが、DSC測定法により求める方法が好適である。結晶化度が40%以上あることが好ましい。特に結晶化度が50%より高いのが特に好ましい。普通溶融物から結晶化させたポリアミドの結晶化度は高いものでせいぜい30%程度である。本発明のポリアミド繊維状粒子は結晶化度が40%より高いことが好ましい。特に好ましくは、結晶化度50%より高いことが好ましい。結晶化度が40%より低いと、多孔質粒子が熱的に形状的に不安定になるから好ましくない。

【0020】ポリアミドの結晶化度は、R. Viewegら、kunststoffe IV polyamide, 218頁、Carl Hanger Verlag, 1966年の記載により、ポリアミド6、ポリアミド6.6の融解熱はそれれ45cal/gとして算出した。結晶化度は次の式から算出される。

【数1】

$$\chi = \Delta H_{\text{obs}} / \Delta H_m \times 100$$

$\chi$  ; 結晶化度(%)

$\Delta H_{\text{obs}}$ ; サンプルの融解熱 (cal/g)

$\Delta H_m$ ; ポリアミドの融解熱 (cal/g)

【0021】本発明のポリアミド繊維状粒子の製造方法は、ポリアミドの溶液に、ポリアミドに特定の非溶媒を混合して、均一な溶液を形成させた後、析出させる方法である。

【0022】本発明は、ポリアミドとのその溶媒からなる溶液(A)に、ポリアミドの非溶媒(B)である脂肪族アルコールなどと水(C)を添加して、一時的に均一な溶液を形成させた後、超音波振動を加えながら、溶液全体を攪拌し、その後、析出させ、微細なポリアミド繊維状粒子を得る製造方法に関する。

【0023】本発明におけるポリアミド溶液(A)の溶媒としては、芳香族アルコールが好ましい。(A)の溶媒として、具体的には、O-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、クロロフェノール、フェノール等が好ましい。これらは水(C)と少なくとも部分的に相溶するから好ましい。

【0024】本発明のポリアミド溶液(A)は、ポリアミド濃度が0.1~30重量%、好ましくは、0.2~25重量%、ポリアミドの溶媒が99.9~70重量%、好ましくは、99.8~75重量%の範囲であることが好ましい。ポリアミド溶液中でポリアミドの割合が30重量%を越えると溶解しにくくなったり、均一な溶液にならないことがある。また、溶解しても溶液の粘度が高くなり、扱いにくくなるので好ましくない。ポリアミドの割合が0.1重量%より低くなると、ポリマー濃度が低く、製品の生産性が低くなるので好ましくない。

【0025】本発明のポリアミドの非溶媒(B)は、ポリアミドの溶液(A)と、水(C)が少なくとも部分的に相容するものが好ましい。また、水とは相容することが重要である。例えば、沸点100°C以下の脂肪族アルコールなどが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、またはそれらの混合物などが好ましい。

【0026】本発明においては、ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計重量割合が、ポリアミド溶液(A)の重量割合より多いことが好ましい。ポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計重量割合が、ポリアミド溶液(A)の重量割合より少ないと、ポリマーが十分析出しないがあるので好ましくない。また多すぎる時は、直ちにポリアミドが析出してしまうから、本発明の繊維状粒子ができなくなる。

【0027】本発明のポリアミドの非溶媒(B)と水(C)の合計に対する水(C)の割合は、2~90重量%、好ましくは、5~85重量%である。水の割合が2重量%より少ない場合は、粒子として析出しづらい。90重量%より大きい場合は、水層が相分離するので好ましくない。

【0028】本発明における溶液の添加順序は、溶液の均一性が保たれれば、特に制限はないが、ポリアミドの

非溶媒（B）と水（C）を混合した後、ポリアミド溶液（A）を加えるのが好ましい。また、（A）に、（B）を添加し、次に（C）を加えてよい。または、（A）に（C）を混合した後で（B）を加えてよい。

【0029】本発明においては、ポリアミドの溶液（A）と非溶媒（B）と水（C）の3者が肉眼で観察して、一時的に均一相容系になることが重要であり、（A）、（B）、（C）のそれぞれの割合は、均一溶液となる溶媒組成を選ぶ必要がある。これにより、均一な溶液を形成させて、時間的な経過を経て、微細な繊維状粒子を析出させるものである。

【0030】均一な溶液を形成する時間は、たとえば、0.1秒～240分程度の時間である。好ましくは1秒～120分間が適当である。一時的にも、均一な溶液を形成することが重要である。

【0031】本発明において、均一な溶液になるまでの混合溶液において均一になるまでの攪拌方法は、混合溶液が少なくとも微視的に均一になるような方法がよい。繊維状粒子を得るには、超音波振動が好ましい。すなわち振動数20～100kHzの高周波振動によって混合液を均一にするまでの間、攪拌することによって、繊維状粒子を得ることができる。また、全体を均一に攪拌する場合には、他の攪拌機、例えばマグネットスターラーほか、種々のタイプの攪拌機の助けを借りて全体を攪拌してもよい。超音波振動を加えることは本発明の場合、不可欠な攪拌手段である。

【0032】この超音波振動による繊維状粒子を形成する現象は、その理由は定かではないが、少なくとも微視的な振動を加えることにより、ポリアミド溶液からポリマーを相分離を促し、繊維状の結晶核を生成するためと考えられる。

【0033】本発明の場合、溶液が均一になるまで、または溶液が均一な状態にあるところの期間の攪拌方法が重要な因子であって、肉眼で見て、析出が始まつた以後は攪拌の方法には依存しない。本発明において、それ以後の攪拌の方法には依存しない。攪拌の有無にも関係しない。静置しておくのが好ましい。

【0034】本発明の繊維状粒子の製造方法において、前記の均一な溶液からポリマー粒子を析出させる温度は、5～80℃が好ましい。温度によっては、溶液が均一になる組成範囲が広くなることがある。温度が5℃より低いと、均一になる領域が狭くなる溶媒組成の範囲がある。温度が80℃より高いと、溶媒の蒸気圧が高くなり好ましくない。

【0035】析出したポリアミド繊維状粒子は、溶液から遠心分離、沪過、デカンテーションなどの通常の方法で単離することができる。例えば、懸濁した溶液を、メタノールで希釈して、遠心分離に掛けてもよい。数回メタノールで洗浄して遠心分離に掛けてもよい。次に熱風乾燥、真空乾燥に供してもよい。

【0036】このようにして製造されたポリマー粒子は、繊維径分布の狭い、微細な繊維状粒子となる。ポリアミド粒子の繊維状粒子径は、0.01～1μm、かさ密度は、0.01～0.5g/cm<sup>3</sup>である。粒子径が0.01μmより小さすぎると、触媒担持力が劣る。1μmより大きすぎても、比表面積が小さくなり、触媒担持能力が劣る。

【0037】このようにして製造されたポリマー粒子は、微細な繊維状ポリアミド粒子となる。かさ密度は、0.001～0.04g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.005～0.03g/cm<sup>3</sup>である。

【0038】このようにして製造されたポリマー粒子は、また、ポリアミドの結晶化度は、DSC測定より40%以上、好ましくは50%以上である。

【0039】本発明の繊維状粒子は、触媒担持体、医療用、電子工業分野、食品工業分野用の機能性フィルター材料として供給できる。

#### 【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、粒子径、結晶化度などの測定は次のように行った。

【0041】（平均粒子径）走査型電子顕微鏡で観察して、100個の繊維径を測定し、数平均繊維径と分布のばらつきを標準偏差で表した。

【0042】（結晶化度）ポリアミドの結晶化度は、DSC（示差走査熱量計）で測定した。前に述べた方法を行った。

#### 【0043】実施例1

ポリアミド6（分子量13,000）を、濃度1.0重量%m-クレゾール溶液14.3重量%とし、メタノール71.4重量%と水14.3重量%を加え、直ちに周波数35kHzの超音波振動をかけた。溶液の入ったフラスコを手で振とうしながら液を攪拌した。温度は25℃で行った。5秒間超音波振動を加えた後、溶液を静置した。静置して1秒後にポリマーが析出してきた。さらに24時間静置して、析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。

【0044】得られた粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均繊維径0.2μmの繊維状粒子であった。ポリマー粒子のかさ密度は、0.01g/cm<sup>3</sup>、結晶化度は62%であった。結果を表2に示す。走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。

#### 【0045】実施例2

実施例1のポリアミド5重量%m-クレゾール溶液を28.7重量%とし、メタノール42.6重量%と水28.7重量%を加え、周波数35KHzの超音波振動をかけた。溶液の入ったフラスコを手で攪拌しながら液を攪拌した。5秒間超音波振動を加えた後、溶液を静置した。後は実施例1と同様にした。繊維状粒子を得た。

【0046】得られたポリアミド繊維状粒子の平均繊維径は0.23μm、標準偏差は0.03μm、かさ密度は、0.009g/cm<sup>3</sup>、結晶化度は61%の高結晶化度であった。

#### 【0047】実施例3

実施例1のポリアミド5重量%m-クレゾール溶液を2.2重量%とし、メタノール5.6重量%と水2.2重量%を加え、超音波振動をかけた。溶液の入ったフラスコを手で攪拌しながら液を攪拌した。20秒間超音波振動を加えた後、溶液を静置した。2時間静置後ポリマーを単離した。他は実施例1と同様にして繊維状粒子を得た。

【0048】得られた繊維状粒子の平均繊維径は0.19μm、標準偏差は0.03μm、かさ密度は、0.012g/cm<sup>3</sup>、結晶化度は61%の高結晶化度であった。

#### 【0049】比較例1

実施例1と同じポリアミド6を、濃度1.0重量%m-クレゾール溶液30重量%とし、メタノール70重量%

と、水を添加しなかった。超音波振動を加えて攪拌した。直ちにポリマーが析出してきた。2時間静置して、析出終了させた。その後遠心分離でポリマーを単離した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状ではなく、フィルム状に凝集したものであった。

#### 【0050】比較例2

実施例1と同じポリアミドを、濃度1.0重量%m-クレゾール溶液28.7重量%とし、水28.7重量%とし、メタノール42.6重量%として、マグネットスターで攪拌した。超音波振動は加えなかった。溶液は均一にならなかったが、球状粒子となつて析出した。

#### 【0051】比較例3

溶液の組成を、ポリアミドの溶液をm-クレゾール溶液60.0重量%とし、メタノール20.0重量%と水20.0重量%としたほかは、実施例1と同じようにした。ポリマーは析出しなかった。

#### 【0052】

【表1】

	ポリマー		溶媒組成(重量%)			温度 ℃	攪拌方法
	種類	濃度 重量%	(A) m-クレゾール	(B) メタノール	(C) 水		
実施例	1 ポリアミド6	1	14.3	71.4	14.3	25	超音波5秒
	2 ポリアミド6	5	28.7	42.6	28.7	25	超音波5秒
	3 ポリアミド6	5	22.2	55.6	22.2	25	超音波20秒
比較例	1 ポリアミド6	1	30.0	70.0	-	25	超音波5秒
	2 ポリアミド6	1	28.7	42.6	28.7	25	マグネットスター
	3 ポリアミド6	1	60.0	20.0	20.0	25	超音波5秒

#### 【0053】

【表2】

	ポリマー の形態	平均繊維径		繊維長 μm	かさ密度 g/cm <sup>3</sup>	結晶化度 %
		μm	標準偏差			
実施例	1 繊維状粒子	0.20	0.03	0.5	0.010	62
	2 繊維状粒子	0.23	0.03	1.0	0.009	61
	3 繊維状粒子	0.19	0.03	3.0	0.012	61
比較例	1 フィルム状	-	-	-	-	-
	2 球状粒子	-	-	-	-	-
	3 -	-	-	-	-	-

#### 【0054】

【発明の効果】本発明のポリアミド繊維状粒子は、ポリアミドの特定な溶液から、攪拌方法に超音波振動を印加することにより析出することにより製造することができる。本発明の繊維状粒子は繊維径分布の狭く、特定の平均繊維径を有している。また、その内部構造は高結晶化度のポリアミドから成り立っており、熱的安定性にも優

れており、精密済過用フィルター材料、防音材、各種触媒の担持体、表示機器などの電子材料、吸着材など食品工業、医療分野などの機能性粒子として供給できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例1で得られたポリアミド繊維状粒子の粒子形状を示す図面に代える電子顕微鏡写真である。

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA54 AB19 AB21 AC12 AC36  
AD02 AE28 DA22 DA25 DC01  
DC06 DC15 HA08  
4L035 AA04 BB01 DD19 DD20 FF05